

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

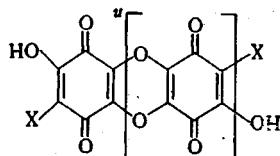
№ 7

УДК 678.67

## ПОЛИХИНОНОКСИДЫ И ПОЛИХИНОНТИОКСИНЫ

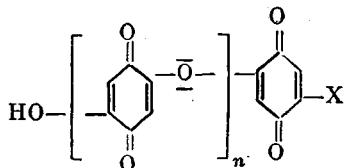
*А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров*

В целях выяснения влияния  $p$ ,  $\pi$ -сопряжения на свойства хинонсодержащих полимеров ранее нами были синтезированы и исследованы полихинондиоксины [1, 2]

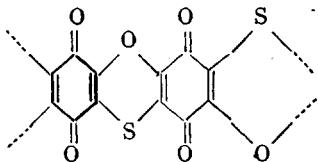


макромолекулы которых близки к копланарным (вывод из копланарности по модели Стюарта — Бриглеба не может превышать  $20^\circ$ ), благодаря чему в них осуществляется сопряжение  $p$ -электронов кислорода и  $\pi$ -электронов хинонных циклов.

В публикуемой работе осуществлен синтез и исследованы свойства полихиноноксидов (ПХО)



и полихинонтиоксина (ПХТО)



Для синтеза ПХО проводили поликонденсацию 2,5-дигромхиона и 2,5-диоксихиона в различных условиях. ПХТО получали при высокотемпературной обработке ПХО серой.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

2,5-Дигромбензохинон был получен и очищен по описанной ранее методике [3] двукратной перекристаллизацией из спирта и имел т. пл.  $190$ — $194^\circ$  (лит. данные  $190^\circ$ ).

2,5-Диоксихинон подвергали предварительной очистке по методике [4] путем двукратной вакуумной сублимации, т. пл.  $211^\circ$  (лит. данные  $211^\circ$ ).

Серу и иод применяли марки ч.д.а.

Очистку диметилформамида (ДМФА) проводили по методике [5], а N-метилпирролидон (N-МП) перегоняли в вакууме.

*К статье А. Г. Савина и др.*

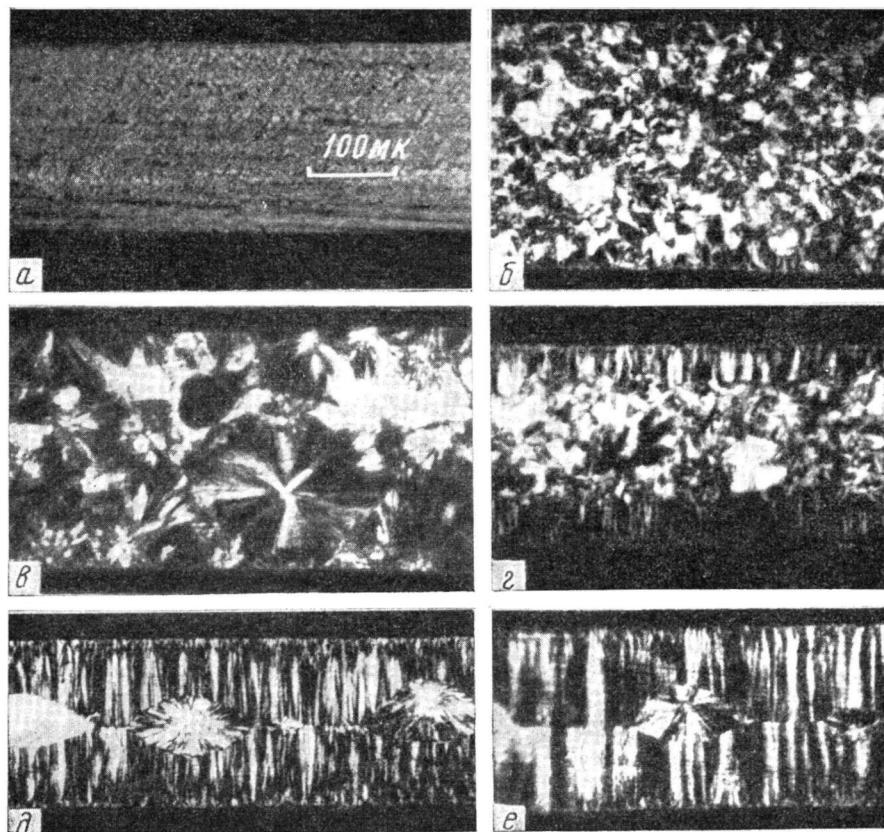


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов с пленок полипропилена:  
а, б, в, г и д — образцы 1, 4, 5, 9 и 11, соответственно (нумерация образцов соответствует  
табл. 1; е — образец 11 после отжига)

*К статье А. А. Берлина и др., к стр. 1590*

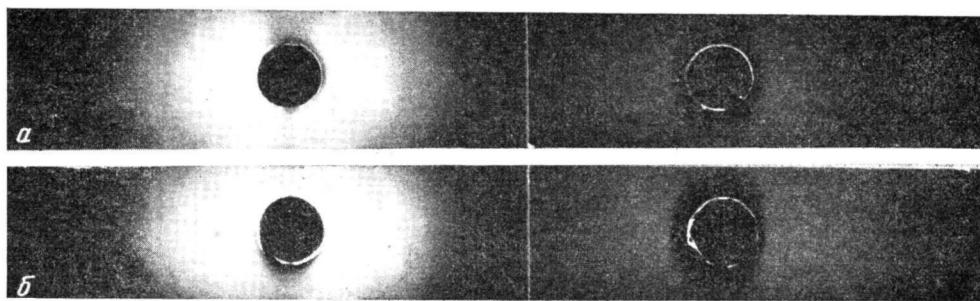


Рис. 1. Дебаеграммы полихиноноксида (а) и полихинонтиокспина (б)

Поликонденсацию 2,5-дибром- и 2,5-диоксибензохинонов проводили в токе инертного газа в расплаве, растворителях ДМФА и N-МП, взятых в количествах, соответствующих насыщенным растворам исходных мономеров, а также в присутствии дифенилоксида (10-кратный избыток по отношению к общему весу хинонов).

Процесс во всех случаях контролировали по количеству выделяющегося галоидводорода ( $\text{HX}$ ), поглощаемого 0,1 н. раствором щелочи. Для полноты поглощения отходящие газы пропускали через три последовательно соединенные между собой ловушки с раствором щелочи.

В расплаве выделение галоидводорода начиналось при  $180^\circ$ , в растворе в ДМФА — при  $95-100^\circ$ , в N-МП — при  $115-120^\circ$ , а в присутствии дифенилоксида — при  $160-165^\circ$ . Так как при этих температурах скорость выделения  $\text{HX}$  была очень мала, поликонденсацию проводили при более высоких температурах ( $210^\circ$  — в расплаве,  $120^\circ$  — в ДМФА,  $180^\circ$  — в N-МП,  $180$  и  $220^\circ$  — в присутствии дифенилоксида).

При поликонденсации в расплаве полученный твердый продукт растворяли в ДМФА; из профильтрованного раствора полимер выделяли высаживанием в метанол.

Таблица 1

**Условия синтеза и элементарный состав полихиноноксидов**

Марка полимера	Условия синтеза			Элементарный состав *, %			Выход исход- мера **, %	Содержание растворимой фракции в исходном полимере, %	Молекуляр- ный вес
	среда	температура, °C	время, часы	C	H	Br			
ПХО-1	Расплав	210	64	45,04	2,19	25,61	69,8	90,0	1130
ПХО-2	Дифенил- оксид	180	64	47,91	2,01	23,04	78,2	~97,0	1300
ПХО-3***	То же	220	64	53,56	2,25	16,93	70,0	Очень мало	—
ПХО-4****	ДМФА	120	16	42,78	2,20	29,41	84,5	100	560
ПХО-5****	То же	120	32	45,15	2,08	27,33	73,0	100	1360
ПХО-6****	N-МП	180	16	47,93	2,41	23,83	76,0	100	710
ПХО-7****	То же	180	100	50,78	2,15	17,61	66,6	100	1640

\* Зола во всех случаях отсутствует.

\*\* От теории при данном содержании брома в полихиноноксиде.

\*\*\* Для ПХО-3 приведен элементарный состав нефракционированного образца.

\*\*\*\* В составе полимеров имеется незначительное содержание азота (0,6–1,08%).

При поликонденсации в растворе реакционную массу отфильтровывали и из фильтрата полимер высаживали в метанол. При поликонденсации в присутствии дифенилоксида реакционную массу многократно обрабатывали диэтиловым эфиром, растворяли в ДМФА и из профильтрованного раствора полимер также высаживали в метанол. Полученные полимеры вакуумировали ( $10^{-4} \text{ mm}$ ) 10–12 час. при  $80-100^\circ$ . Условия синтеза, элементарный состав и выход полученных полимеров представлены в табл. 1.

Синтез полихинонтиоксинов осуществляли следующим образом. Тщательно растворенную смесь полихиноноксида с серой и иодом (катализатор), взятых в мольном соотношении 1 : 10 : 0,1, нагревали в атмосфере аргона при перемешивании 10 час. при  $250^\circ$ . Тщательно измельченный продукт реакции экстрагировали в аппарате Сокслета бензолом (64 часа), сушили 12 час. в вакууме при  $100^\circ$  и затем 24 часа при  $200^\circ$  в глубоком вакууме ( $10^{-4} \text{ mm}$ ) до полного удаления следов непрореагировавшей серы и иода.

Таблица 2

**Элементарный состав и выход полихинонтиоксинов**

Марка полимера	Исходный полихиноноксид	Элементарный состав, %				Выход *, %
		C	H	Br	S	
ПХТО-1	ПХО-6	41,62	1,60	15,12	12,0	112,9
ПХТО-2	ПХО-7	49,47	1,95	10,82	10,35	108,7

\* От веса исходного полихиноноксида.

Результаты элементарного анализа и выход полученных продуктов представлены в табл. 2.

Полихиноноксиды — прессующиеся порошки коричневого цвета (с увеличением температуры и времени синтеза окраска полимера углубляется). Кроме ДМФА и Н-МП они растворимы в диметилацетамиде (ДМАА), диметилсульфоксида (ДМСО), гексаметилфосфамиде, сульфолане, трифтормукусной и концентрированной серной кислотах. Нерастворимые фракции полимеров полученные в расплаве и дифенилоксиде, растворяются лишь в концентрированной серной кислоте.

Полихинонтиоксины — непрессующиеся порошки черного цвета, не растворяются ни в одном из испытанных растворителей.

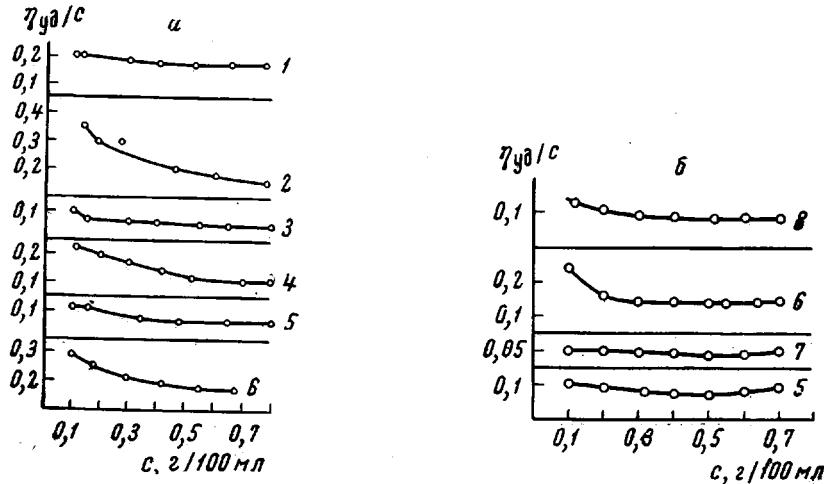


Рис. 2. Вискозиметрические кривые растворов полимеров,  $25 \pm 0,05^\circ$ :

а — растворы исходных полихиноноксидов в диметилацетамиде; б — растворы восстановленных полихиноноксида и полихинонтиоксины в 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 1 — ПХО-1; 2 — ПХО-2; 3 — ПХО-4; 4 — ПХО-5; 5 — ПХО-6; 6 — ПХО-7; 7 — ПХТО-1; 8 — ПХТО-2

Рентгеноструктурный анализ указывает (рис. 1, см. вклейку к стр. 1586) на появление кристаллической фазы при переходе от полностью аморфного полихиноноксида к полихинонтиоксину.

При восстановлении полихиноноксиды и полихинонтиоксины приобретали растворимость в водно-щелочном растворе и в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

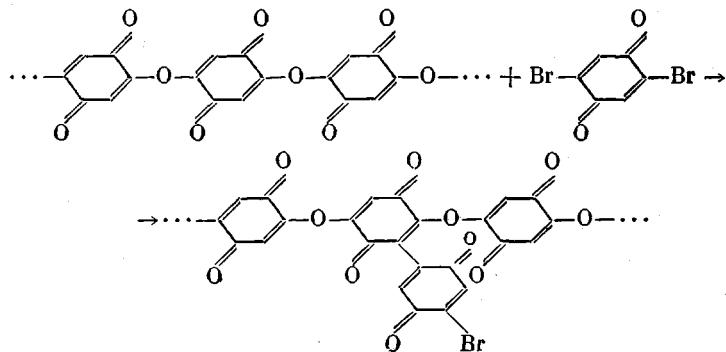
Молекулярные веса полихиноноксидов, определенные криоскопически в ДМСО по методике [6], представлены в табл. 1. Вискозиметрические измерения проведены для растворов полихиноноксидов в ДМАА (рис. 2, а) и для растворов восстановленных полихиноноксидов и полихинонтиоксины в 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 2, б).

Элементарный состав в сопоставлении с молекулярным весом растворимых полихиноноксидов во всех случаях указывает на медленное протекание процесса поликонденсации. Кроме того, как видно из специально построенной диаграммы (рис. 3), отсутствует корреляция между содержанием брома в полимерах и их молекулярными весами. Аномальный ход вискозиметрических кривых не дает возможности для однозначного сравнения приведенной вязкости полимеров с величиной их молекулярного веса, однако построение таких зависимостей при разных концентрациях указывает на существование корреляции между  $\bar{M}_n$  и  $\eta_{ud} / c$  (исключение лишь в узком интервале  $\bar{M}_n$ ) (рис. 4).

При поликонденсации эквимолекулярных количеств 2,5-дибром- и 2,5-диоксибензохинона наиболее вероятно, что концевыми группами в макромолекулах полихиноноксидов являются атомы брома. Такой вывод вытекает из возможности более легкой возгонки диоксибензохинона. Кроме того, нельзя полностью исключить возможность его гомополиконденсации.

Оба эти фактора должны приводить к нарушению эквимолекулярного соотношения функциональных OH- и Br-групп. Однако даже при наличии концевых атомов брома его содержание в полимерах является завышенным, что видно из сопоставления с содержанием брома, рассчитанным для каждого полимера с учетом его  $\bar{M}_n$  (табл. 3). Если предположить возмож-

ность протекания побочной реакции



и рассчитать количество таких ответвлений  $n$  по формуле

$$n = \frac{\bar{M}_n \cdot \text{Br, \%}}{80} - 2 \quad (1)$$

(где  $\bar{M}_n$  — найден криоскопически, 2 — соответствует количеству концевых атомов брома), то оказывается, что  $n$  (табл. 3) возрастает с увеличением

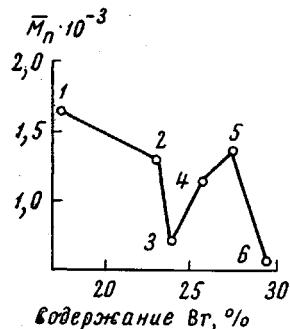


Рис. 3

Рис. 3. Диаграмма сопоставления  $\bar{M}_n$  и содержания брома % для полихиноноксидов, полученных в различных условиях:

1 — ПХО-7; 2 — ПХО-2; 3 — ПХО-6; 4 — ПХО-1; 5 — ПХО-5; 6 — ПХО-4

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от  $\bar{M}_n$  для различных полихиноноксидов при

$c_1 = 0,8$  (I),  $c_2 = 0,5$  (II) и  $c_3 = 0,2$  г/100 мл (III);  
1 — ПХО-4; 2 — ПХО-6; 3 — ПХО-1; 4 — ПХО-2; 5 — ПХО-5; 6 — ПХО-7

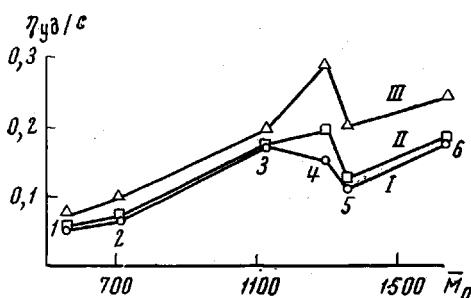


Рис. 4

нием времени синтеза в данных условиях. Это соответствует нарушению в ходе реакций эквимолекулярного соотношения компонентов в сторону увеличения относительного содержания дигромбензохинона.

Таким образом, увеличение времени синтеза или температуры реакции при начальном эквимолекулярном соотношении компонентов должно приводить к полимеру с большим количеством ответвлений и, в конечном счете, к слитому продукту, что и видно на примере ПХО-3, который почти полностью потерял растворимость.

Дополнительное проведение реакции между растворимой фракцией разветвленного полимера ПХО-1 и 2,5-диоксибензохиноном (количество диоксибензохинона эквивалентно содержанию брома в ПХО-1) в течение 16 час. при т. 210—215° в атмосфере аргона привело к образованию нерастворимого полимера ПХО-8.

### Данные элементарного анализа (%)

ПХО-1 (исходный): С 45,04; Н 2,19; Br 25,61  
 ПХО-8: С 49,30; Н 1,86; Br 25,56,

а также потеря растворимости полихиноноксида указывают, очевидно, на протекание в данном случае спивки полимера за счет боковых ответвлений.

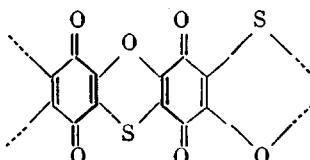
Таблица 3

#### Число ответвлений, рассчитанное по формуле (1) для различных полихиноноксидов

Полимер	Содержание Br, %		число отвествлений, $n$	Полимер	Содержание Br, %		число отвествлений, $n$
	найдено	рассчитано (для $M_n$ )			найдено	рассчитано (для $M_n$ )	
ПХО-3*	16,93	—	—	ПХО-1	25,61	14,15 (1130)	1,63
ПХО-7	17,61	9,75 (1640)	1,62	ПХО-5	27,33	11,74 (1360)	2,65
ПХО-2	23,04	12,30 (1300)	1,75	ПХО-4	29,41	28,57 (560)	1,06
ПХО-6	23,83	22,53 (710)	1,11				

\* ПХО-3 нерастворим и поэтому для него невозможно измерить  $M_n$  и произвести соответствующий расчет для содержания брома.

Расчет состава продуктов взаимодействия полихиноноксидов с серой при условии образования полимеров



приводит к результатам \* (%)

для ПХТО-1: С 40,80; Н 2,05; Br 20,30; S 10,65  
 и ПХТО-2: С 48,15; Н 1,92; Br 15,72; S 10,71

заметно отличающимся от найденных лишь по содержанию брома. По-видимому, в процессе взаимодействия полихиноноксидов происходит не только образование хинонтиоксина звеньев, но и отщепление атомов брома. Отщепление атомов брома от разветвленного полимера ПХО-7 сопровождается образованием частично щитого продукта (после восстановления ПХТО-2 нерастворимая фракция составляет 15%); взаимодействие серы с ПХО-6, практически не содержащим боковых ответвлений, сопровождается, очевидно, лишь образованием более высокомолекулярного продукта (после восстановления ПХТО-1 полностью растворяется).

Несмотря на больший молекулярный вес полихинонтиоксинов, растворы их имеют меньшую вязкость по сравнению с растворами соответствующих полихиноноксидов, что можно объяснить большой жесткостью макромолекул полихинонтиоксинов.

ИК-спектры полихиноноксидов и полихинонтиоксинов представлены на рис. 5.

В ИК-спектрах полихиноноксидов имеются полосы поглощения в области 1568—1572 и 1614—1625  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для сопряженных двойных связей. Значительно большая интенсивность коротковолновой полосы указывает на слабое сопряжение в этих полимерах [7].

Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в области 1650—1656  $\text{cm}^{-1}$ ; они соответствуют валентным колебаниям карбонильной группы в хинон-

\* Рассчитано при учете  $M_n$  исходных полимеров.

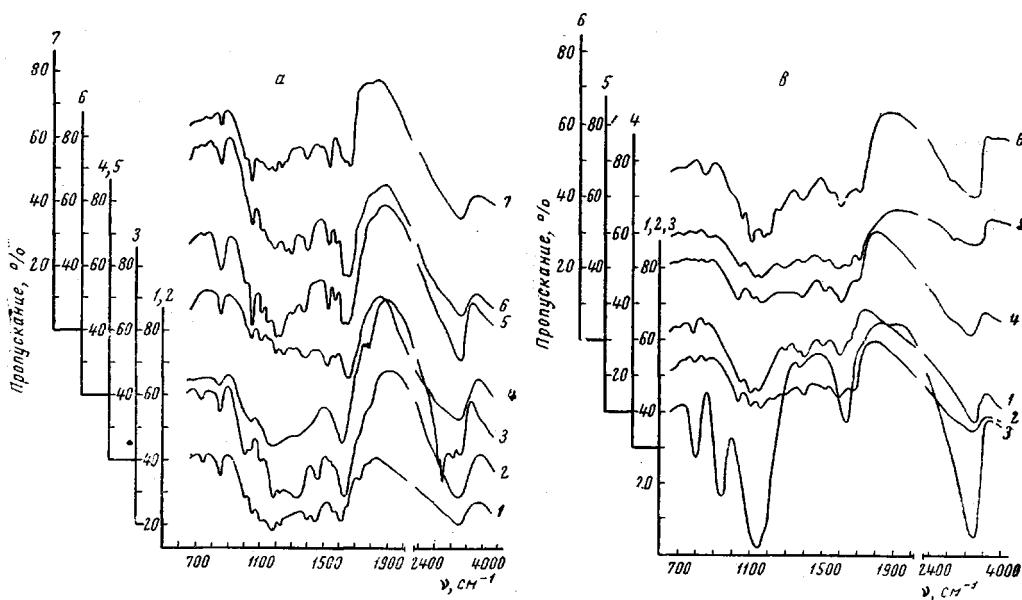
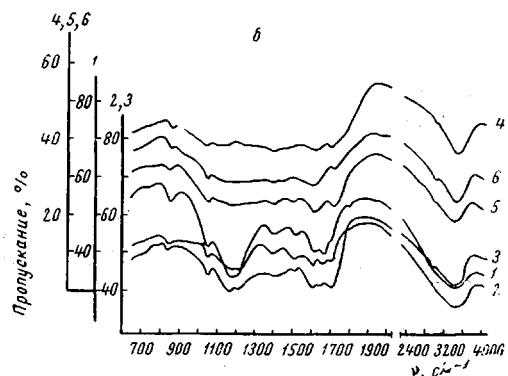
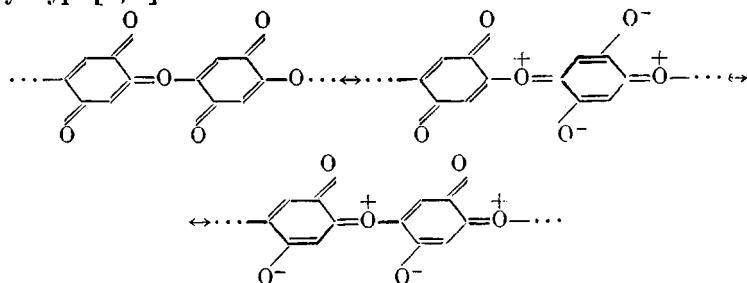


Рис. 5. ИК-спектры синтезированных полимеров:

*a* — исходных полихиноноксидов: 1 — ПХО-1, 2 — ПХО-2, 3 — ПХО-3, 4 — ПХО-4, 5 — ПХО-5, 6 — ПХО-6, 7 — ПХО-7;  
*b* — полихиноноксида ПХО-7 после прогрева на воздухе: 1 — 250, 2 — 300, 3 — 350° и в инертной атмосфере: 4 — 300, 5 — 350, 6 — 400°; *c* — исходных полихинконтиноксидов: 1 — ПХТО-1, 2 — ПХТО-2, 3 — ПХТО-2 восстановленный, 4 — ПХТО-2 окисленный и полихинконтиноксина ПХТО-2 после прогрева в аргоне: 5 — 300, 6 — 350°



ных циклах основной цепи. Некоторый батохромный сдвиг этой полосы по сравнению с *n*-бензохиноном можно объяснить вкладом ионных мезомерных структур [8, 9]



Наличие других полос поглощения карбонила, проявляющихся в виде слабых перегибов на указанной выше полосе, а также в области 1720—1700  $\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, обусловлено наличием разных хинонных циклов, в том числе сдвоенных (при наличии ответвлений) и концевых. Наиболее четко эти полосы проявляются для полихиноноксидов, полученных в расплаве (ПХО-1) и дифенилоксида (ПХО-2 и ПХО-3). Поглощение в области 1255—1230  $\text{cm}^{-1}$ , 1204—1188  $\text{cm}^{-1}$  и 1054—1045  $\text{cm}^{-1}$  обусловлено, вероят-

но, асимметричными и симметричными валентными колебаниями  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  эфирной связи. Полосы поглощения 860—855  $\text{cm}^{-1}$  и 750—745  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям СН-связей. При увеличении времени и температуры синтеза происходит увеличение диффузности спектров.

Резкое увеличение фона поглощения в ИК-спектрах наблюдается при переходе к полихинонтиоксинам. В ИК-спектрах этих полимеров резко уменьшаются или исчезают полосы поглощения в области 750—745  $\text{cm}^{-1}$  и 850—855  $\text{cm}^{-1}$  и некоторые другие; появляется полоса поглощения

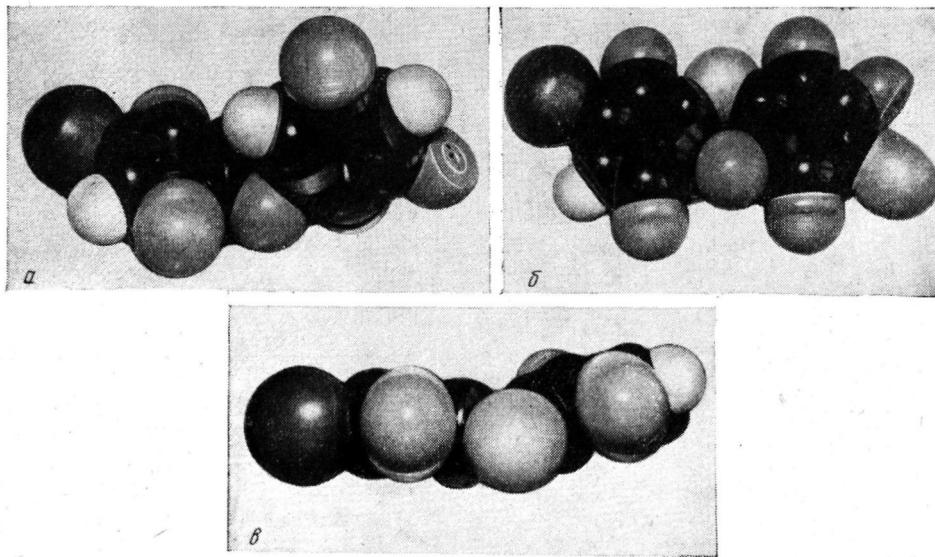


Рис. 6. Модели фрагмента предполагаемой структуры полихиноноксида (а) и полихинонтиоксина (б, в), построенные по Стюарту — Бриглебу

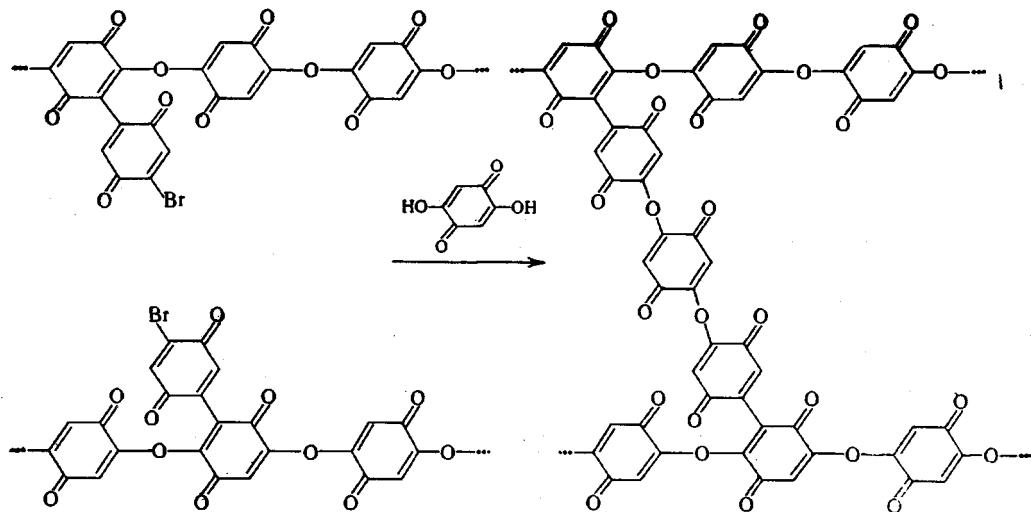
792—787  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой резко увеличивается в восстановленном полихинонтиоксине и почти полностью исчезает в окисленном.

В ИК-спектрах полихинонтиоксинов наблюдается также батохромное смещение полосы поглощения, характерной для сопряженных связей (ПХО-6 и ПХО-7 — 1627—1625  $\text{cm}^{-1}$ , в ПХТО-1 и ПХТО-2 — 1610—1602  $\text{cm}^{-1}$ ), и гипсохромное смещение полосы карбонильного колебания в область 1685  $\text{cm}^{-1}$  [8]. При образовании ПХТО-1 из низкомолекулярного ПХО-6 остается, хотя и с малой интенсивностью, поглощение 1662  $\text{cm}^{-1}$ . В окисленном ПХТО-2\* происходит еще более значительный гипсохромный сдвиг полосы карбонильного колебания в область 1700  $\text{cm}^{-1}$ . В восстановленном полихинонтиоксине резко увеличивается интенсивность полос поглощения в области 945, 1135 ( $\nu \text{ C}-\text{O}$  в спиртах) и 3400  $\text{cm}^{-1}$  и исчезает полоса поглощения, характерная для карбонильного колебания, что соответствует переходу полимера в гидрохинонную форму. Изменения характера ИК-спектров при переходе от полихиноноксидов к полихинонтиоксинам соответствует переходу от некопланарной к почти копланарной структуре макромолекулы, что видно из моделей Стюарта — Бриглеба (рис. 6).

Результаты исследования термостабильности полихиноноксидов и полихинотиоксина в инертной атмосфере и на воздухе представлены на рис. 7. Как видно, полихиноноксиды стабильны на воздухе до 250°, а в инертной атмосфере до 300°. При более высоких температурах потери веса ПХО значительны. Более высокой термостабильностью обладает ПХО-7,

\* ПХТО-2 восстановлением гидросульфитом и последующим окислением был очищен от примеси полимера сетчатой структуры.

содержащий в своем составе меньшее количество брома. Прогрев ПХО сопровождается значительным уменьшением содержания галоида (табл. 4) и потерей растворимости.



В результате прогрева происходит структурирование полимеров, что подтверждается характерным изменением ИК-спектров прогретых остатков (см. рис. 5, *д* и *е*). С повышением температуры прогрева на воздухе увеличивается фон и происходит перераспределение интенсивностей полос

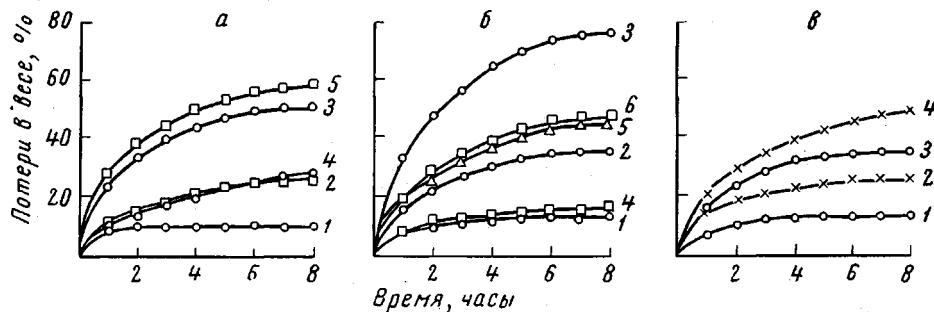
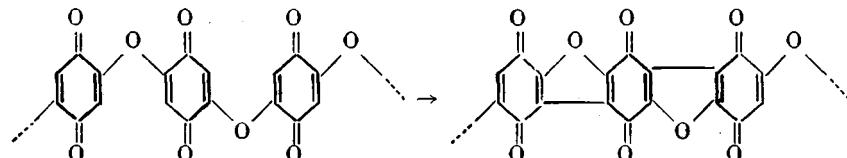


Рис. 7. Потеря в весе полихиноноксидов при разных температурах:

*a* — на воздухе для ПХО-7: 1 — 250, 2 — 300, 3 — 350 для ПХО-1; 4 — 300, 5 — 350; 6 — в аргоне для ПХО-7: 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400, 4 — для ПХО-1, 300, 5 — 350, 6 — ПХО-2, 350°, и полихинонтиоксина (в сравнении с полихиноноксидом); *б* — в аргоне: 1 — ПХО-7, 300, 2 — ПХТО-2, 300, 3 — ПХО-7, 350, 4 — ПХТО-2, 350

поглощения в области 1600—1700  $\text{cm}^{-1}$ ; полоса, характерная для сопряженных связей, претерпевает батохромное смещение; увеличивается интенсивность полосы, характерной для карбонильного поглощения, в области 1700—1720  $\text{cm}^{-1}$ . По-видимому, при прогреве, наряду с межмолекулярной спивкой цепей за счет отщепления атомов галоида, происходит внутримолекулярное структурирование типа



Полихинонтиоксин менее термостабилен по сравнению с исходным полимером (ПХО-7); прогрев ПХТО при 350° сопровождается сильным уменьшением содержания серы.

ПХО линейной структуры (ПХО-4 и ПХО-6) дают сигнал ЭПР — симметричный синглет, что может быть объяснено вкладом сопряженной мезо-

Таблица 4

Элементарный состав полимеров, прогретых при повышенных температурах (8 час.)

Полимер	Темпера- тура, °С	В атмос- фере	Элементарный состав, %			
			C	H	Br	S
ПХО-1	350	Воздуха	53,32	2,15	9,53	—
ПХО-7	350	То же	53,15	1,69	7,68	—
	350	Аргона	55,82	2,11	3,73	—
ПХТО-2	300	То же	53,21	2,30	9,80	6,42
	350	» »	55,40	2,21	9,10	3,97

мерной формы (см. выше). С увеличением времени синтеза при прочих равных условиях интенсивность сигнала ЭПР возрастает (табл. 5). Это находится в соответствии с образованием макромолекул с разветвленной структурой, в которых хинонные кольца связаны непосредственно друг с

Таблица 5

Характеристика сигнала ЭПР синтезированных полимеров

Полимер	ПХО-1	ПХО-2	ПХО-3	ПХО-4	ПХО-5			ПХО-6	ПХО-7			ПХО-1	ПХТО-2
					исходн.	восстан.	окислен.		исходн.	восстан.	окислен.		
$\epsilon/\epsilon \cdot 10^{18}$	1,4	0,5	2,7	0,9	1,8	0,7	0,2	1,1	2,4	0,5	0,1	6,8	8,4
$\Delta H, \text{ э}$	3,0	3,4	2,8	3,6	3,4	2,9	4,8	3,6	3,8	3,2	4,3	3,8	4,4

другом. При восстановлении и последующем окислении интенсивность сигнала ЭПР ПХО уменьшается. При переходе к ПХТО концентрация неспаренных электронов значительно возрастает.

Температурная зависимость электропроводности ПХО и ПХТО подчиняется экспоненциальной зависимости. Значения энергии активации  $E$ ,

Таблица 6

Электрические свойства полимеров

Полимер	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150}$	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150}$
				до 150°	до 200°	
ПХО-2	0,80	$1,2 \cdot 10^{-1}$	10,4	—	—	—
ПХО-7	0,60	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10,7	0,65	$2,0 \cdot 10^{-3}$	10,42
ПХТО-2	0,37	$9,0 \cdot 10^{-7}$	10,4	0,43	$2,5 \cdot 10^{-3}$	9,75
Полихинон-диоксин	0,52	$3,2 \cdot 10^{-3}$	9,0	0,53	$2,2 \cdot 10^{-3}$	8,60

предэкспоненты  $\sigma_0$  и электропроводности  $\sigma$ , измеренные в вакууме ( $10^{-5} \text{ мм}$ ) на постоянном токе для разных интервалов температур [10], указывают (см. табл. 6) на улучшение электрических свойств при переходе от ПХО к ПХТО.

## Выходы

1. Изучен процесс поликонденсации 2,5-диоксибензохинона с 2,5-дигалогенбензохиноном в расплаве и в растворителях. Установлено, что увеличение времени синтеза и температуры реакции при начальном эквимолярном соотношении компонентов приводит к полимеру с большим количеством ответвлений.

2. Взаимодействием полихиноноксида с серой при повышенной температуре получены полимеры лестничной структуры — полихинонтиоксины.

3. Проведено сравнение свойств полихиноноксида и полихинонтиоксида и установлено, что при переходе от линейных полимеров к полимерам лестничной структуры наблюдается увеличение сигнала ЭПР и улучшение электрических свойств.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VIII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Е. Ф. Развадовский, Высокомолек. соед. A9, 533, 1967.
2. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, А. А. Берлин. Высокомолек. соед., A10, № 8, 1968.
3. E. Sarauw, Liebigs Ann. Chem., 209, 93, 1881; S. Levy, G. Schultz, Liebigs Ann. Chem., 210, 113, 1881.
4. R. Nietzki, J. Slaboszewicz, Ber., 34, 3993, 1901; R. Scholl, P. Dahl, Ber., 57, 80, 1924.
5. A. B. Thomas, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1843, 1957.
6. B. Teichmann, D. Ziebarth, Prakt. Chem., 32, 230, 1966.
7. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мощковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1241, 1962.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Дж. Брайд, Г. Эглинтон, Применение спектроскопии в органической химии, изд-во «Мир», 1967.
10. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Сликин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 909.

---

## POLYQUINONOXIDES AND POLYQUINONTIOXINES

*A. A. Berlin, B. I. Liogon'kii, A. A. Gurov*

### Summary

Polycondensation of 2,5-dihydroxibenzoquinone with 2,5-dibrombenzoquinone in melt and in solvents has been studied. Increase of reaction time and temperature at equimolar components ratio brings about highly branched polymer. Reaction of polyquinonoxide with sulphur at elevated temperature results in ladder polyquinonethioxides polymers. On the examples of polyquinoneoxide and polyquinonethioxide it has been shown that transition from linear to ladder polymer brings increase of ESR signal and betters electrophysical behavior.

---